



## AUSLEGESCHRIFT

1 233 854

Deutsche Kl.: 12 o - 22

Nummer: 1 233 854

Aktenzeichen: F 45410 IV b/12 o

Anmeldetag: 3. März 1965

Auslegungstag: 9. Februar 1967

## 1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen von Isocyanaten durch Umsetzen primärer Amine mit Phosgen in Gegenwart eines tertiären Amins.

Es ist bekannt, Isocyanate dadurch herzustellen, daß man primäre Amine mit überschüssigem Phosgen zunächst bei Temperaturen um Zimmertemperatur umsetzt und dann bei ansteigenden Temperaturen bis zum Siedepunkt des mitverwendeten Lösungsmittels, in der Regel bis etwa 100 bis 200°C, weiter langsam Phosgen in das Reaktionsgut einleitet, bis die Umsetzung beendet ist. In dieser zweiten Phase des Verfahrens, der Heißphosgenierung, wird Chlorwasserstoff entwickelt, der zusammen mit überschüssigem Phosgen aus dem Reaktionsgemisch entweicht.

Bei einer Abänderung dieses Verfahrens werden an Stelle der freien primären Amine deren Salze, vorwiegend die Hydrochloride, durch Heißphosgenieren entsprechend der zweiten Stufe des oben geschilderten Verfahrens in langsamer Reaktion unter Abtreiben von vorwiegend Chlorwasserstoff in Isocyanate übergeführt.

Diesen bekannten, in der Technik üblichen Verfahren haften noch verschiedene Mängel an, die ihre technische Beherrschung schwierig machen und ihre allgemeine Anwendbarkeit einschränken.

So bringt das Freiwerden von Chlorwasserstoff erhebliche Korrosionsprobleme. Außerdem beträgt die Menge des aufzuwendenden Phosgens etwa das Drei- bis Siebenfache der stöchiometrisch berechneten Menge. Da das überschüssige Phosgen zusammen mit dem in Freiheit gesetzten Chlorwasserstoff abgetrieben wird, sind wegen der hohen Toxizität des Phosgens umfangreiche Sicherheitsmaßnahmen erforderlich.

Infolge der Entwicklung von Chlorwasserstoff und der Bildung flüchtiger Zwischenprodukte gelingt es außerdem nicht, niedrigsiedende Isocyanate, wie die Anfangsglieder der aliphatischen Reihe, herzustellen. In diesem Falle sind die entsprechenden Carbamidsäurechloride die einzigen oder zumindest die Hauptreaktionsprodukte. Der Anwendungsbereich der Verfahren ist auch dadurch eingeengt, daß durch den bei hohen Temperaturen freiwerdenden Chlorwasserstoff unerwünschte Nebenreaktionen eintreten, wie der Austausch von Aminogruppen durch Chlor in der aliphatischen Reihe, ferner Ätherspaltungen oder Polymerisationsreaktionen.

Auch ist die Verwendung katalytischer Mengen tertiärer Amine zur Beschleunigung der Isocyanatbildung schon vorgeschlagen worden, doch wurde später berichtet, daß diese Katalysatoren keine überzeugenden Vorteile bringen, sondern im Gegenteil eine

## Verfahren zum Herstellen von Isocyanaten

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,  
Leverkusen

Als Erfinder benannt:

Dr. Heinrich Krimm, Krefeld-Bockum;

Dr. Hermann Schnell, Krefeld-Uerdingen

## 2

Polymerisation der Isocyanate während des Aufarbeitens der Reaktionsgemische durch Destillieren bewirken.

Es wurde nun ein Verfahren zum Herstellen von Isocyanaten durch Umsetzen primärer Amine oder deren Salze mit Phosgen in Gegenwart eines tertiären Amins gefunden, bei dem man die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchführt und eine solche Menge des tertiären Amins verwendet, die ausreicht, den bei der Umsetzung entstehenden Chlorwasserstoff und gegebenenfalls die noch frei werdenden sonstigen Säuren zu binden.

Eine Polymerisation der Isocyanate während des Destillierens ist überraschenderweise nicht zu beobachten, wenn man vorher dafür sorgt, daß die Hydrochloride der tertiären Amine durch Auswaschen mit Wasser entfernt werden. In den Fällen, in denen leichtflüchtige Isocyanate gebildet werden, kann sogar auf das Auswaschen der tertiären Amine verzichtet werden. Die Reaktionsprodukte können hier unmittelbar aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert werden.

Außerdem ist der glatte Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens an sich schon überraschend, weil bekanntlich tertiäre Amine leicht mit Phosgen reagieren, so z. B. als aliphatische tertiäre Amine unter Bildung von Alkylhalogeniden und Carbamidsäurechloriden sekundärer Amine und aromatische, z. B. Dimethylanilin, unter Bildung von p-Dimethylaminobenzoylchlorid oder Farbstoffen.

Das neue Verfahren liefert nicht nur Ausbeuten an Isocyanaten, die vielfach über denen der seither bekannten Phosgenierungsverfahren liegen, sondern es ermöglicht auch, solche Isocyanate in guten Ausbeuten herzustellen, die bislang durch Phosgenieren entweder nur in schlechten Ausbeuten oder überhaupt nicht zugänglich waren. Dazu gehören die ersten Glieder der aliphatischen Reihe der Isocyanate, wie Methyl-

isocyanat, Äthylisocyanat, Propylisocyanat und Allylisocyanat, ferner Ätherisocyanate und Esterisocyanate, die unter den Bedingungen der seither bekannten Phosgenierungsverfahren gespalten werden.

Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens liegt darin, daß die aliphatischen Isocyanate infolge der Bindung des Chlorwasserstoffs durch tertiäre Amine chlorfrei erhalten werden. Dadurch werden ausbeutemindernde und aufwendige Fraktionierungen erspart.

Ein wichtiger Vorzug des neuen Verfahrens ist weiterhin in dem geringen Zeitbedarf für die eigentliche Phosgenierungsreaktion zu sehen. Während die bekannten Verfahren je nach der Reaktivität und der Löslichkeit des umzusetzenden Amins in der Regel etwa 4 bis 20 Stunden benötigen, genügen zur Umsetzung selbst träge reagierender aromatischer Amine bei dem neuen Verfahren schon Reaktionszeiten von etwa 1 bis 2 Stunden. Auch der geringe Bedarf an Phosgen ist ein nicht zu unterschätzender Vorteil des neuen Verfahrens.

Diesen Vorteilen gegenüber fällt die Verwendung tertiärer Amine nicht ins Gewicht, da diese aus den wäßrigen Lösungen leicht und quantitativ durch Fällen mit anorganischen Basen, wie Ätzkalk, zurückgewonnen werden können.

Für das Verfahren geeignete primäre Amine sind z. B.: Monoamine, wie Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, sec.-Butylamin, Isobutylamin, tert.-Butylamin, n- oder iso-Hexylamin, n- oder iso-Octylamin, Dodecylamin, Stearylamin, Cyclohexylamin, Anilin, o-, m-, p-Toluidin, m-, p-Xylidin, o-, m-, p-Chlor- und Bromanilin, 3,4-Dichloranilin, 4-Fluor- und 4-Trifluormethylanilin, o-, m-, p-Nitroanilin, Mesidin, Cumidin, 4-Aminodiphenyl, 1- oder 2-Naphthylamin, Benzylamin, 4-Chlorbenzylamin und Phenyläthylamin, ferner Diamine, wie Äthylendiamin, Trimethyldiamin, Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminocyclohexylmethan, 4,4'-Diaminodicyclohexyl-dimethylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, o-, m-, p-Phenylendiamin, 1-Chlor-2,4-diaminobenzol, 2,4-Toluyldiamin, 2,6-Toluyldiamin oder Gemische dieser Isomeren, Benzidin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenyldimethylmethan, 4,4'-Diaminodiphenyl-1,1-cyclohexan, 4,4'-Diaminodiphenyl-phenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenyl-phenylmethylemethan, 1,4-Xylyldiamin, 1,4-Phenylendiisopropyliden-diamin, 4-Aminophenyl-4'-aminocyclohexylmethan, 1,4-Diaminonaphthalin, 1,5-Diaminonaphthalin und 2,6-Diaminonaphthalin, Triamine, wie 2,4,6-Triaminotoluol, 1,3,7-Triaminonaphthalin, 2,4,4'-Triaminodiphenylmethan, 4,4',4''-Triaminotriphenylmethan und 2,4,4'-Triaminodiphenyläther, Äthylaminopropyläther, Butylaminopropyläther, Cyclohexylaminopropyläther, Äthyl-bis-aminopropyläther, 1,4-Butylen-bis-aminopropyläther, Anisidin, Phenetidin, 3,5'-Dianisidin und 4,4'-Diaminodiphenyläther, Esteramine, wie Aminoessigsäureäthylester,  $\epsilon$ -Aminocapronsäuremethylester und p-Aminobenzoessäuremethylester, und ungesättigte Amine, wie Allylamin und p-Isopropenylanilin.

An Stelle der freien Amine kann man, wie schon erwähnt, auch deren Salze, besonders vorteilhaft deren Carbamate, mit Phosgen mit der erfindungsgemäßen Zugabe eines tertiären Amins umsetzen, wodurch in der Regel noch höhere Ausbeuten erzielt werden können. So kann man z. B. in die Lösung des

Amins zunächst Kohlendioxyd bis zur Sättigung einleiten. Alsdann fügt man das Phosgen zweckmäßig unterhalb der Reaktionstemperatur, d. h. im Temperaturbereich zwischen etwa  $-20$  und  $+20^{\circ}\text{C}$ , in die Lösung bzw. Suspension des Carbamins im inerten Lösungsmittel zu und tropft dann bei Reaktionstemperatur, d. h. bei etwa  $+10$  bis  $+30^{\circ}\text{C}$ , das tertiäre Amin bzw. dessen Lösung ein. Der Beginn der Umsetzung macht sich dann nicht nur durch Temperaturerhöhung, sondern auch durch Entweichen von gasförmigem Kohlendioxyd bemerkbar.

Verwendet man andere Salze der Amine, z. B. deren Hydrochloride, Sulphate oder Acetate, so muß die erfindungsgemäß zuzuführende Menge an tertiärem Amin um den zum Neutralisieren der frei werdenden Säure erforderlichen Betrag erhöht werden.

Als tertiäre Amine können beispielsweise verwendet werden: Trimethylamin, Triäthylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, Alkylpyridin, Chinolin, Chinaldin und besonders N,N-Dimethylanilin und N,N-Diäthylanilin.

Für das Verfahren geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol und Cumol, Chlorkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Chlortoluol, Dichlortoluol und Chlornaphthalin, und Ester, wie Essigsäureäthylester und Essigsäurebutylester.

Das Verfahren kann der Reaktivität der umzusetzenden primären Amine leicht angepaßt werden. Handelt es sich um träge reagierende Amine, wie aromatische Amine, so werden diese zweckmäßig bei Temperaturen von etwa  $0$  bis  $20^{\circ}\text{C}$  in die Lösung des Phosgens im betreffenden Lösungsmittel eingetropft bzw. eingetragen. Sodann wird das tertiäre Amin in der Geschwindigkeit zugegeben, wie die Umsetzung erfolgt. Die stärker basischen Amine der aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Reihe hingegen werden besser zusammen mit dem tertiären Amin bei Reaktionstemperatur in die Lösung des Phosgens eingetropft. Alsdann wird in beiden Fällen das Reaktionsgemisch zweckmäßig erwärmt, um die Umsetzung zu Ende zu bringen.

Die Menge des Phosgens beträgt im allgemeinen etwas mehr als nach der Reaktionsgleichung benötigt wird. Schon mit nur 5% Überschuß werden in den meisten Fällen maximale Ausbeuten erzielt. Nur in wenigen Fällen, z. B., wenn Ringschlußreaktionen zu inneren Harnstoffen eintreten können, ist es zweckmäßig, einen größeren Überschuß an Phosgen anzuwenden, etwa das Zwei- bis maximal Dreifache der stöchiometrischen Menge.

Ein Überschuß an tertiärem Amin ist im allgemeinen zu vermeiden, weil sonst in stärkerem Umfang Nebenreaktionen mit überschüssigem Phosgen eintreten.

Die Reaktionstemperatur soll während der Zugabe des tertiären Amins im allgemeinen zwischen etwa  $-10$  und etwa  $+30^{\circ}\text{C}$  betragen. Niedrige Temperaturen sind zweckmäßig bei reaktionsfähigen primären Aminen, etwas höhere Temperaturen sind notwendig zur Umsetzung reaktionsträger bzw. schwer löslicher primärer Amine. Wie schon erwähnt, wird nach Beendigung der Zugabe des tertiären Amins die Reaktionstemperatur zweckmäßig erhöht, etwa bis zum Siedepunkt des betreffenden Lösungsmittels, im allgemeinen jedoch nicht über  $150^{\circ}\text{C}$ .

kühlt ab und saugt den aus Chinolinhydrochlorid und 2,7-Naphthylendiisocyanat bestehenden Kristallbrei ab. Nach Auswaschen mit Chlorbenzol löst man das Chinolinhydrochlorid mit Eiswasser und saugt das Reaktionsprodukt ab. Man wäscht es mit Wasser und trocknet es im Vakuumtrockenschrank. Ausbeute: 89 g (= 85% der Theorie) Naphthylen-2,7-diisocyanat; Siedepunkt: 190 bis 195°C/12 Torr; Schmelzpunkt: 151 bis 152°C (aus Chlorbenzol).

#### Beispiel 9

In 2 l Chlorbenzol leitet man bei 0°C 180 g (1,8 Mol) Phosgen ein, trägt 120,5 g (0,5 Mol) 2,2-(2,4,4'-Triamino-diphenyl)-propan ein und läßt bei 20 bis 25°C eine Lösung von 420 g (3 Mol) Chinaldin in 1 l Chlorbenzol in 30 Minuten eintropfen. Man erwärmt langsam auf 100°C, hält 1 Stunde bei dieser Temperatur und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Den aus Chinaldinhydrochlorid bestehenden Kristallbrei saugt man ab, wäscht ihn mit Chlorbenzol und kühlt das Filtrat auf 0°C ab. Man wäscht einmal mit Eiswasser, trocknet über Natriumsulfat und destilliert die klare Lösung. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels geht das Isopropyliden-diphenyl-2,4,4'-triisocyanat (Isopropyliden-2,4,4'-triisocyanato-dibenzol) bei 165 bis 168°C unter 0,07 Torr als gelbliche Flüssigkeit über. Ausbeute: 143,5 g = 90% der Theorie.

#### Beispiel 10

In 1 l Chlorbenzol leitet man bei 5°C 53 g (0,53 Mol) Phosgen ein, trägt 54 g (0,25 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylsulfid ein und läßt bei 20 bis 25°C eine Lösung von 121 g (1 Mol) Dimethylanilin in der gleichen Menge Chlorbenzol innerhalb von 20 Minuten unter Kühlen zutropfen. Man erwärmt im Lauf von 10 Minuten auf 125°C und kühlt auf 0°C ab. Nach zweimaligem Auswaschen mit Eiswasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungs-

mittels geht das Diphenylsulfid-4,4'-diisocyanat bei 165 bis 168°C unter 0,15 Torr als in der Vorlage erstarrende Flüssigkeit über. Ausbeute: 55 g = 81,5% der Theorie; Schmelzpunkt: 104 bis 105°C.

#### Beispiel 11

In 800 cm<sup>3</sup> Chlorbenzol löst man 116 g (1 Mol) Hexamethyldiamin, leitet Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein, kühlt dann auf 0°C ab und leitet 250 g (2,5 Mol) Phosgen ein. In diese Lösung, in der das kristallisierte Carbaminat des Hexamethyldiamins suspendiert ist, läßt man bei 20°C eine Lösung von 484 g Dimethylanilin in 200 cm<sup>3</sup> Chlorbenzol in 1 1/4 Stunden eintropfen. Man erwärmt im Lauf von 30 Minuten auf 100°C, hält ebensolange bei dieser Temperatur und kühlt dann auf 0°C ab. Das Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser zweimal ausgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine kleine Kolonne bei 30 Torr abdestilliert. Das Hexamethyldiisocyanat geht bei 80 bis 85°C unter 0,05 Torr über. Ausbeute: 146 g = 87% der Theorie.

#### Patentanspruch:

Verfahren zum Herstellen von Isocyanaten durch Umsetzen primärer Amine oder deren Salze mit Phosgen in Gegenwart eines tertiären Amins, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchführt und eine solche Menge des tertiären Amins verwendet, die ausreicht, den bei der Umsetzung entstehenden Chlorwasserstoff und gegebenenfalls die noch frei werdenden sonstigen Säuren zu binden.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Chem. Reviews, 43 (1948), S. 204 bis 205;  
J. Am. Chem. Soc., 72 (1950), S. 1888 bis 1891.